

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071493

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. C08L 27/18
C08K 7/04
C08K 7/06
F16J 15/20

(21)Application number : 10-120844

(71)Applicant : NTN CORP

(22)Date of filing : 30.04.1998

(72)Inventor : OKI YOSHIRO
ISHII TAKUYA
ITO KENJI
YOSHINO KOHEI

(30)Priority

Priority number : 09174285 Priority date : 30.06.1997 Priority country : JP

(54) PRESSURE RESISTANT SLIDING ETHYLENE POLYTETRAFLUORIDE RESIN
COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin compsn. which has small creep deformation and fully exhibits sealing property under a high surface pressure sliding condition over 10 MPa, and does not abrade and damage an aluminum alloy material, a sliding object coming into contact with a lubricating oil.

SOLUTION: This pressure resistant sliding poly tetrafluoroethylene resin compsn. having not greater than 15% 24-hr max. deformation of ASTM D 621 compression creep characteristic in 100° C atmosphere is prepared by compounding 5-40 pts.vol. carbon fiber having 0.05-1 mm fiber length and an aspect ratio of 5-80, and 2-30 pts.vol. calcium sulfate whisker or zinc oxide whisker having not greater than 4 Mohs hardness, to 100 pts.vol. modified tetrafluoroethylene resin comprising a copolymer of tetrafluoroethylene and a partly modified polytetrafluoroethylene. A sealing device for sliding contact with aluminum metal consists of a molding of this pressure resistant sliding polytetrafluoroethylene resin compsn.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71493

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
C 0 8 L 27/18
C 0 8 K 7/04
7/06
F 1 6 J 15/20

F I
C 0 8 L 27/18
C 0 8 K 7/04
7/06
F 1 6 J 15/20

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-120844
(22) 出願日 平成10年(1998) 4月30日
(31) 優先権主張番号 特願平9-174285
(32) 優先日 平 9 (1997) 6月30日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000102692
エヌティエヌ株式会社
大阪府大阪市西区京町堀 1 丁目 3 番 17 号
(72) 発明者 沖 芳郎
四日市市桜花台 1 丁目 15 番地の 34
(72) 発明者 石井 卓哉
桑名市大字東方 2233 番地の 5
(72) 発明者 伊藤 健二
愛知県海部郡弥富町前ヶ須午新田 478 番地
(72) 発明者 芳野 康平
磐田市東貝塚 1342 番地の 2
(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 1 0 M P a を越えるような高面圧での摺動条件でクリープ変形量が小さくシール性を十分に発揮でき、しかも潤滑油に接する摺動相手のアルミニウム合金材を摩耗損傷しない樹脂組成物とすることである。

【解決手段】 テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる変性四フッ化エチレン樹脂 1 0 0 体積部に対して、繊維長 0. 0 5 ~ 1 mm、アスペクト比 5 ~ 8 0 の炭素繊維 5 ~ 4 0 体積部、モース硬度 4 以下の硫酸カルシウムウィスカや酸化亜鉛ウィスカ 2 ~ 3 0 体積部を配合し、1 0 0 ° C 雰囲気にて A S T M D 6 2 1 の圧縮クリープ特性の 2 4 時間最大変形率が 1 5 % 以下の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物とする。または、上記耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物の成形体からなる対アルミニウム金属摺接用シール装置とする。

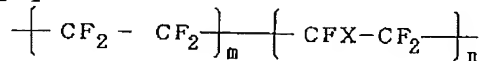
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる変性四フッ化エチレン樹脂 1 0 0 体積部に対し、炭素繊維 5 ～ 4 0 体積部、モース硬度 4 以下のウイスカ 2 ～ 3 0 体積部を配合してなる耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【請求項 2】 テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる変性四フッ化エチレン樹脂 1 0 0 体積部に対し、炭素繊維 5 ～ 4 0 体積部、モース硬度 4 以下のウイスカ 2 ～ 3 0 体積部を配合してなり、1 0 0 ℃雰囲気にて A S T M D 6 2 1 の圧縮クリープ特性の 2 4 時間最大変形率が 1 5 % 以下である耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【請求項 3】 変性四フッ化エチレン樹脂が、下記の化 1 の式で表わされる変性四フッ化エチレン樹脂である請求項 1 または 2 に記載の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【化 1】



(式中、m、n は整数、m ≧ n であり、X はパーフルオロアルキルエーテル基またはフルオロアルキル基その他のフルオロアルキルを有する側鎖基である。)

【請求項 4】 炭素繊維が、繊維長 0. 0 5 ～ 1 mm、アスペクト比 5 ～ 8 0 の炭素繊維である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【請求項 5】 ウイスカが、硫酸カルシウムウイスカである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【請求項 6】 ウイスカが、酸化亜鉛ウイスカである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物の成形体からなる対アルミニウム金属摺接用シール装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 この発明は、シールリングなどに使用される耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物および対アルミニウム金属摺接用シール装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 一般に、四フッ化エチレン樹脂（以下、P T F E と略記する。）を主成分とする成形体（素材）は、弾性率が小さく、取扱いの容易性（ハンドリング）や安定したシール性、および動摩擦係数が低く安定しているという特性によって、シールリングのような摺動性シール装置として広く用いられている。

【0 0 0 3】 また P T F E 製の摺動性シール装置（成形

体）は、それを使用する環境や摺接相手の材料特性に応じて、種々の添加剤が配合されており、例えばガラス繊維、炭素繊維、グラファイト、マイカ、タルクなどは代表的な添加剤である。

【0 0 0 4】 たとえば、P T F E の耐クリープ性を改善するために、主成分の P T F E に対して熱可塑性ポリイミドを配合すると共に、ガラス繊維、ガラスビーズまたは黒鉛を配合することが特開平 1-2 3 3 1 5 0 号公報に開示されている。

【0 0 0 5】 また、同様に P T F E の耐クリープ性を改善するために、P T F E より耐クリープ性に優れた樹脂であるテトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）やテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）を添加する試みがなされたが、その結果は僅かな耐クリープ性向上に止まり、P F A や F E P と同様な耐クリープ性を P T F E にも付与することはできなかった。

【0 0 0 6】 また、テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる一部変性テトラフルオロエチレン共重合体は、変性 P T F E 樹脂とも呼ばれており、これを主成分としてガラス繊維、炭素繊維などの繊維状充填剤や、黒鉛、マイカ、タルクなどの鱗片状充填剤を配合して弾性率を高め、耐クリープ性のある程度改善することができる（特開平 5-2 3 9 4 4 0 号公報）。

【0 0 0 7】 上記の充填剤配合の一部変性 P T F E 樹脂組成物は、摺動相手材がアルミニウム合金であると、高面圧の摺動条件でこれを損傷し、摺動面は異常摩耗を起こすことがあった。このような不具合を避けるために、前述の充填剤の添加量を減らすように試みたが、耐クリープ性や耐摩耗性が低下するばかりであった。

【0 0 0 8】 また、芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）は、アルミニウム合金に摺接してもこれを損傷しない繊維であるが、耐クリープ性を改善する効果がない。アルミニウム合金の摺動摩耗を防止するために、モース硬度の低いウイスカを樹脂に配合する技術は、特開平 6-1 8 4 3 8 5 号公報に開示されているが、ウイスカによる補強効果が充分でないので、高温雰囲気かつ高面圧の摺動条件で成形体のクリープ変形率が非常に大きく、また摩耗しやすいものであった。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、シールリングのような摺動性シール装置を装着した装置類は、装置全体の小型化や高性能化などの要請があり、以前より高圧の条件下でも良好に摺動できる特性が要求されるようになってきた。

【0 0 1 0】 具体的に説明すると、冷媒を代替フロンに変更した熱機関においては、冷媒の常温での蒸気圧が 1 M P a から 1. 7 M P a になり、1 0 0 ℃を越える条件では 5 M P a 以上になった。また、高層化する建築物の

屋上の水タンクから、階下へ導通する配管内の水圧は、従来建築物における配管内水圧の2～3倍にもなる。また、自動車等の車両用油圧装置については、その負荷が大きくなる傾向があり、特にトラックなどのパワーステアリングに係わる油圧系統では、シール装置の所要面圧が車両重量規制の緩和に伴って従来の14MPaを越える高圧になってきている。

【0011】しかし、前述のような従来組成のPTFE系樹脂からなるシールリングその他のシール装置では、クリープ変形性が大きく、高圧条件に耐えてシール性を十分に発揮することはできず、特にせん断方向にクリープ変形し（連れ込まれ）やすくして異常摩耗も起こりやすいという問題点があった。

【0012】特に、前記したトラックやバスなどの自動車用油圧装置においては、100℃程度の高圧条件でシール性が求められるので、上記したようなクリープ変形は確実に起こると考えられる。

【0013】また、油圧シリンダなどに装着されるシールリングなどの摺接用シール装置においては、通常、軸やシリンダのいずれかをアルミニウム合金で形成して切削加工性および軽量化を図っているが、このようなシール装置で潤滑油に接して摺動するアルミニウム金属面は、潤滑油に接しない無潤滑条件（いわゆる乾燥摩擦条件）で摺動する場合に比べて損傷され易い。

【0014】なぜなら、高面圧によって摺動面に潤滑油が十分に供給されないことがあり、また何らかの理由で摺動面に非常に希薄な油膜が形成されている場合には、乾燥摩擦面で通常に起こるPTFE組成物から摺動相手材への潤滑物質の移着が起こらない。この場合は、摺動面に固体潤滑剤または液体潤滑剤のいずれも供給されなくなり、アルミニウム金属は摩耗損傷することになる。

【0015】さらに、フロン代替冷媒、空気、ヘリウム、天然ガスなどの各種ガスを圧縮するコンプレッサーでは、常温で面圧が10MPaに達しない使用条件が予定されていても、実際には無潤滑シールが摩擦発熱によって摺動面および雰囲気温度が100℃以上で使用される場合があり、この場合には無潤滑シールがクリープ変形してシール性が十分に発揮されないことが予想される。

【0016】特に、シールに摺接する相手材が熱伝導率の低いステンレス鋼の場合には、相手材へ潤滑物質は移着するが、ステンレス鋼の蓄熱性により摺動面および雰囲気温度が高くなる。また、相手材がアルマイトなどの皮膜処理を施したアルミニウム合金である場合は、表面粗さが小さいので移着が起こらず、皮膜が損傷してアルミニウム合金基材まで傷つけることになる。

【0017】そこで、この発明の課題は上記した問題点を解決し、10MPaを越えるような高面圧での摺動条件において、クリープ変形量が小さくシール性を十分に発揮でき、しかも潤滑油に接する摺動状態で摺動相手の

アルミニウム合金材を摩耗損傷しないという特性がある四フッ化エチレン樹脂組成物とすることである。

【0018】また、この発明の他の課題は、常温で面圧が4MPa以上の無潤滑摩擦条件において、シール性が十分に発揮できるようにクリープ変形を小さくし、しかもアルマイトなどで皮膜処理したアルミニウム合金やステンレス鋼に摺接した場合においても摺動面を摩耗損傷させない四フッ化エチレン樹脂組成物とすることである。

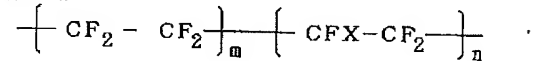
【0019】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、この発明においては、テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる変性四フッ化エチレン樹脂100体積部に対し、炭素繊維5～40体積部、モース硬度4以下のウイスカ2～30体積部を配合してなる耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物としたのである。または、前記した耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物の成形体を対アルミニウム金属摺接用シール装置としたのである。この耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物は、100℃雰囲気にてASTM D621の圧縮クリープ特性の24時間最大変形率が15%以下となる物性を有する。

【0020】前記変性四フッ化エチレン樹脂は、下記の化2の式で表わされる変性四フッ化エチレン樹脂を採用することができる。

【0021】

【化2】



【0022】（式中、m、nは整数、m≫nであり、Xはパーフルオロアルキルエーテル基またはフルオロアルキル基その他のフルオロアルキルを有する側鎖基である。）

前記の炭素繊維は、繊維長0.05～1mm、アスペクト比5～80の炭素繊維を採用することが好ましい。前記のウイスカは、酸化亜鉛ウイスカまたは硫酸カルシウムウイスカを採用することが好ましい。

【0023】この発明における変性四フッ化エチレン樹脂は、テトラフルオロエチレンと一部変性テトラフルオロエチレンの共重合体からなる。一部変性テトラフルオロエチレンであるコポリマーの分子構造は、TFE分子構造から変性部分の分子構造が突き出しているため、コポリマー同士の突出部分が引っ掛かりを持つようになっている。そのため、変性四フッ化エチレン樹脂は、通常の（変性していない）PTFEよりも分子鎖同士が滑り難く、強度および弾性係数が高く、耐クリープ性にも優れている。

【0024】そして、この発明では繊維状補強材として、炭素繊維と所定硬度のウイスカを併用することによ

10

20

30

40

50

り、炭素繊維は変性 P T F E の全体をマクロ的に補強し、ウイスカは前記繊維間をミクロ的に補強し、これら 2 種類の繊維補強材が互いの弱点を補うように作用して、組成物の耐クリープ性および耐摩耗性を相乗的に向上させていると考えられる。

【0025】

【発明の実施の形態】この発明に用いる変性四フッ化エチレン樹脂は、前記化 2 の式で表わされる重合体からなり、この樹脂は、P T F E 本来の特性を保持して、溶融加工性を有しない程度に変性された P T F E であり、変性量を多くした場合のテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P) やテトラフルオロエチレンフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A) のような溶融成形可能な熱可塑性フッ素樹脂とは、モノマーが異なるものである。

【0026】すなわち、変性四フッ化エチレン樹脂を構成するモノマーの組成を表わす化 2 の式中の m 、 n は、 $m \gg n$ であり、上記したように P T F E が本来有する非溶融特性を実質上保持するように、整数値 n に比べて整数値 m の値はかなり大きい $m > n$ の関係である。このような一部変性四フッ化エチレン樹脂の $m > n$ の関係を変性量として示せば、0.01~0.5 重量%である。化 2 の式中の X は、T F E と共重合可能な 1 価の基であり、この基は成形温度で熱分解されないものであれば特に基の種類を限定使用したものではなく、例えば $-O-R_f$ (R_f : パーフルオロアルキル基) で示されるパーフルオロアルキルエーテル基、 $-CF_3$ などのフルオロアルキル基、またはその他のフルオロアルキルを有する側鎖基を採用できる。

【0027】このような変性四フッ化エチレン樹脂の重合法は、モールディングパウダーを重合する場合に採用される懸濁重合法、ファインパウダーを重合する乳化重合法のいずれでもよく、分子量は約 50 万から 1000 万であることが好ましく、100 万から 700 万であることがより好ましい。

【0028】上述の条件を満足する市販の変性四フッ化エチレン樹脂の例としては、三井・デュポンフロロケミカル社製: テフロン T G-70 J、ダイキン工業社製: ポリフロン M 111、同社製: ポリフロン M 112、ヘキスト社製: ホスタフロン T F M 1600、同社製: ホスタフロン T F M 1700 などが挙げられる。

【0029】この発明に用いる炭素繊維は、その原材料からピッチ系または P A N 系のいずれのものであってもよいが、2000℃またはそれ以上の高温で焼成されて黒鉛(グラファイト)化されたものよりも、1000℃程度で焼成された炭化品のものが、摺動相手のアルミニウム合金を摩耗損傷にくいので好ましい。炭素繊維の*

* 大きさは、繊維長 0.05~1mm、好ましくは 0.05~0.2mm、繊維径は $\phi 20 \mu m$ 以下、好ましくは $\phi 7 \sim 15 \mu m$ 、アスペクト比は 5~80、好ましくは 5~30 である。上記範囲未満の繊維長または繊維径では、基材の補強効果が乏しく十分な耐クリープ性や耐摩耗性が得られず、前記範囲を越える繊維長または繊維径では、成形性が阻害されるとともに摺動相手のアルミニウム合金を摩耗損傷する可能性も高くなって好ましくない。

【0030】上記した条件を満足する市販の炭素繊維としては、ピッチ系炭素繊維として、呉羽化学社製: クレカミルド M101S、同 M107S、同 M201S、同 M207S、または大阪ガスケミカル社製: ドナカーボン S241、同 S244、同 S G 241、同 S G 244 がある。また、同様の P A N 系炭素繊維として、東邦レーヨン社製: ベスファイト H T A-C M F 0160-OH、同 H T A-C M F 0070-OH、または東レ社製: トレカ M L D-30、同 M L D-100 がある。

【0031】次に、この発明に用いるモース硬度 4 以下のウイスカとしては、硫酸カルシウムウイスカ、チタン酸カルシウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硫酸マグネシウムウイスカなどが挙げられる。ウイスカによるアルミニウム合金の摺動摩擦による損傷性を考慮すると、モース硬度は 3 以下であることが好ましい。

【0032】ウイスカの繊維長さは、前記した炭素繊維の繊維長より若干短い $50 \mu m$ 前後であることが好ましく、炭素繊維より極端に短いウイスカでは、組成物に十分な耐クリープ性および耐摩耗性が備わらない。

【0033】このように P T F E 組成物中に所定硬度のウイスカと炭素繊維とを併用添加すると、炭素繊維は基材を比較的粗いネットワークで補強し、ウイスカは前記ネットワークを縫うようにミクロ的に補強するので、組成物の耐クリープ性および耐摩耗性が著しく向上すると考えられる。また、ウイスカは炭素繊維に比べて小さいので、摩擦面での存在割合が大きく、このような所定モース硬度のウイスカによって、摩擦面における大部分の摩擦せん断力を受けるため、摺動相手のアルミニウム合金 (J I S H 2118 で規定されるダイカスト用アルミニウム合金など) は、摩耗および損傷され難い。

【0034】以上の条件を満足するウイスカ的具体例としては、硫酸カルシウムウイスカの無水塩型のもの、または半水塩型のものが挙げられるが、好ましいウイスカは無水塩型のものである。この発明に使用可能な市販のウイスカを列記すると、以下の通りである。

【0035】

[硫酸カルシウムウイスカ]

大日精化工業社製: フランクリンファイバー A-30 (無水塩型)

同 社製: フランクリンファイバー H-30 (半水塩型)

(モース硬度 2~3、繊維長 50~60 μm)

【チタン酸カリウムウイスカ】

大塚化学社製：ティスモ N (モース硬度 4、繊維長 10~20 μm)

川鉄鉱業社製：タイブレック (モース硬度 4、繊維長 20 μm)

【酸化亜鉛ウイスカ】

松下電気産業社製：酸化亜鉛ウイスカ (モース硬度 4、繊維長 2~50 μm)

【硫酸マグネシウムウイスカ】

宇部興産社製：モスハイジ (モース硬度 2.5、繊維長 10~30 μm)。

【0036】前記したように、変性 PTFE 樹脂 100 体積部に対し、炭素繊維の配合割合は、5~40 体積部であり、モース硬度 4 以下のウイスカの配合割合は、2~30 体積部である。

【0037】なぜなら、炭素繊維の配合割合が 40 体積部を越えると、成形性が悪くなり、摺動相手のアルミニウム金属を摩耗損傷する可能性も高くなる。しかし、炭素繊維の配合割合が 5 体積部未満では組成物を補強する効果が乏しく、十分な耐クリープ性や耐摩耗性が得られない。

【0038】また、ウイスカの配合割合が、30 体積部を越える多量では、組成物の成形性が悪くなり、耐摩耗性も所要程度より低下する。また、ウイスカの配合割合が、2 体積部未満では組成物に所要の補強効果がなく、アルミニウム金属を摩耗損傷する可能性も高くなり、所要の摺動特性が得られない。

【0039】なお、この発明の効果を阻害しないならば、以下に列挙するような周知の樹脂用添加材を配合することもできる。

(1) 摩耗補強剤：PTFE 潤滑粉、二硫化モリブデン

(2) 電気特性向上剤：炭化粉末、酸化亜鉛、酸化チタンなど

(3) クラッキング性向上剤：黒鉛

(4) 熱伝導性向上剤：黒鉛、金属酸化物粉末

(5) 韌性向上のための添加剤：PFA、FEP。

【0040】以上述べた諸原材料を混合し、混練する手段は、特に限定するものではなく、粉末原料のみをヘンシェルミキサー、ボールミキサー、リボンブレンダー、レディゲミキサー、ウルトラヘンシェルミキサーなどにて乾式混合すればよい。さらに、湿式法などにより成形方法に合致する所定粒径の粒子に造粒することが好ましい。

【0041】この発明の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物でもってシールリングなどの対アルミニウム金属摺接用シール装置を成形するには、樹脂成形に一般的に採用される以下の成形法を採用できる。たとえば、フリーベキシング法、ホットモールディング法、アイソスタチックモールディング、連続ラム押し出し、ペースト押し出し法、ダイレクトモールドなどである。

【0042】なお、この発明の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物の好適な用途としては、フロン代替冷媒が使用されているコンプレッサー用シール、高層マンシ

ョンまたは公共ビルディングなどの高層建築物用の高水圧シール、トラック、バス、自動車などのパワーステアリングシールなどが挙げられる。さらに、ショベルカー、フォークリフト、ブルドーザーまたは釘打ち機等の建設機械関連のシール軸受としても使用可能である。また、安全性を考慮するならば、前述の 100℃雰囲気で負荷圧力が 10MPa を越えるような仕様より穏やかな条件で用いるシール装置であってもよい。また、接触する相手の材質が、鋼、鋳鉄などのアルミニウム合金より硬度の高い材質の場合であっても、前記組成物をシール装置等の成形体として使用可能であるのは勿論である。

【0043】

【実施例】実施例および比較例に用いる原材料を一括して以下に示す。なお、原材料に括弧書きした番号は、表中の原材料番号と一致している。

【0044】(1) 変性四フッ化エチレン樹脂-1 [変性 PTFE-1]

三井デュボンフロロケミカル社製：テフロン TG70J

(2) 変性四フッ化エチレン樹脂-2 [変性 PTFE-2]

ダイキン工業社製：ポリフロン M111

(3) 四フッ化エチレン樹脂 [PTFE]

三井デュボンフロロケミカル社製：テフロン 7J

(4) テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 [PFA]

三井デュボンフロロケミカル社製：PFA MP10

(5) 炭素繊維 (ピッチ系) -1 [CF-1]

呉羽化学社製：クレカミルド M101S (繊維長 100 μm 、繊維径 14.5 μm)

(6) 炭素繊維 (PAN 系) -2 [CF-2]

東邦レーヨン社製：ベスファイト HTA-CMF0160-OH (繊維長 160 μm 、繊維径 7 μm)

(7) 炭素繊維 (ピッチ系) -3 [CF-3]

呉羽化学社製：クレカミルド M107S (繊維長 700 μm 、繊維径 14.5 μm)

(8) 炭素繊維 (ピッチ系) -4 [CF-4]

呉羽化学社製：クレカミルド M101T (繊維長 100 μm 、繊維径 18 μm)

(9) 硫酸カルシウムウイスカ [硫酸カルシウム W]

大日精化工業社製：フランクリンファイバー A-30 (無水塩型) (モース硬度 2~3、繊維長 50~60 μm)

(10) 酸化亜鉛ウイスカ [酸化亜鉛W]

松下電気産業社製：酸化亜鉛ウイスカ（モース硬度 4、繊維長 2～50 μm）

(11) チタン酸カリウムウイスカ [チタン酸カリウムW]

大塚化学社製：ティスモン（モース硬度 4、繊維長 10～20 μm）

(12) 黒鉛 日本黒鉛社製：ACP

(13) ホウ酸アルミニウムウイスカ [ホウ酸アルミニウムW]

四国化成工業社製：アルボレックス Y（モース硬度 7、繊維長 10～30 μm）

(14) ガラス繊維

旭ファイバーグラス社製：MF-KAC。

【0045】〔実施例 1～9、比較例 1～13〕表 1 および表 2 に示す配合割合で原材料をヘンシェル乾式混合機を用いてドライブレンドし、プレス機を用いて φ30×100 (mm) の棒素形材、φ124×φ64×100 (mm) の円筒素形材を予備成形し、370℃で 4 時間フリーベーク法により焼成した。これらの素材を切削加工して φ17×φ21×10 (mm) の摩擦摩耗試験機用のリング状試験片、12.7×12.7×12.7 (mm) の圧縮クリープ用の試験片を作製した。また、円筒素形材についてはスカイピング加工により 1×80×1000 (mm) の一般物性用のシート試験片*

* を作成した。

【0046】摩擦摩耗試験としては、①油潤滑摩擦摩耗試験および②無潤滑摩擦摩耗試験を行ない、①の試験では、スラスト型試験機を用い、試験条件は 100℃の ATF オイル中に摺接相手材のアルミニウム合金（ADC12：JIS H211812 種）、周速 6 m/分、面圧 12 MPa で 10 時間供試し、試験終了直前の動摩擦係数、樹脂試験片の摩耗量、相手材の摩耗量を表 3 および表 4 に示した。

10 【0047】また、②の無潤滑摩擦摩耗試験ではスラスト型試験機を用い、試験条件は大気中に摺接相手材の硬質アルマイト（下地は A5056）、周速 32 m/分、面圧 4 MPa で 20 時間供試し、試験終了直前の動摩擦係数、樹脂試験片の摩耗量、相手材の摩耗量を表 5 に示した。

【0048】圧縮クリープ試験は、ASTM D621 に準拠し、常温および 100℃の雰囲気中で面圧 140 kgf/cm² で圧縮し、24 時間後の最大変形率（%）と、さらにその後 24 時間経過後の変形率（永久変形率：%）を求めた。

【0049】また、ASTM D1708 に準拠し、引張強度および破断伸び率を測定し、これらの結果を表 3 および表 4 に併記した。

【0050】

【表 1】

配合 番号 (体積部)	実 施 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(1) 炭性PTFE-1	100	100	100	100	100	100	—	100	100	100	100
(2) 炭性PTFE-2	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
(5) CF-1	5	20	20	30	40	—	20	20	20	—	—
(6) CF-2	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—
(7) CF-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
(8) CF-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
(9) チタン酸カリウム W	2	10	30	20	2	10	10	—	—	10	10
(10) 酸化亜鉛 W	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
(11) チタン酸カリウム W	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—

【0051】

【表 2】

配合 番 号 (体積部)	比 較 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(1) 聚性PTFE-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
(3) PTFE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100
(4) PFA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	30
(5) CF-1	—	10	30	10	20	—	3	45	—	30	—	30	20
(9) 硫酸カルシウム W	—	—	—	—	—	20	1	35	—	—	—	—	10
(12) 黒鉛	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(13) 硝酸アルミニウム W	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
(14) ガラス繊維	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	30	—	—

【0052】

* * 【表3】

項 目	番 号	実 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
① 摩油 耗潤 試滑 驗摩 擦	動摩擦係数	0.08	0.09	0.09	0.08	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.09
	摩 樹脂材	22	15	10	9	30	18	15	22	27	40	32
	耗 相手材	0.3	0.2	0.1	0.1	0.9	0.3	0.2	0.5	0.6	1.5	0.9
圧縮 クリー プ試 験	(常温) % 最大変形率	6.0	3.7	3.5	2.4	2.2	3.8	3.8	3.9	4.2	3.6	3.7
	永久変形率	2.7	2.0	1.8	1.1	1.0	2.0	2.1	2.1	2.4	2.0	2.1
	(100°C) % 最大変形率	14.7	12.7	12.5	10.7	10.4	12.8	12.6	12.8	13.1	12.2	12.7
	永久変形率	8.6	7.1	6.8	5.5	5.0	7.1	7.0	7.2	7.6	6.9	7.3
引張強度 (MPa)		250	160	150	130	120	158	157	162	160	122	154
伸び率 (%)		320	142	110	90	77	140	138	135	140	80	142

【0053】

【表4】

項 目		比 較 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
① 摩油 耗潤 試滑 驗摩 擦	動摩擦係数	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07	0.08	0.06	0.07	0.06	0.08	0.07	0.06
	摩 擦 脂 材	1500	112	410	93	90	250	100	400	910	422	960	400	12
	摩 耗 量 相 手 材 (mg)	0.1	14	63	12	11	0.1	0.2	60	89	67	93	61	0.3
圧縮ク リー プ試 験	(常温) % 最大変形率	8.5	6.0	3.0	5.0	4.0	7.7	8.1	2.4	6.9	7.2	8.1	6.7	6.9
	永久変形率	3.1	2.5	1.4	2.2	2.3	2.9	3.0	1.1	2.8	2.7	4.6	2.5	2.4
	(100°C) % 最大変形率	24.1	14.5	12.0	14.2	12.9	22.2	21.0	9.7	19.9	30.1	36.6	25.3	26.0
	永久変形率	12.8	8.6	7.1	7.9	7.5	12.1	11.1	7.0	10.9	16.3	18.2	13.0	13.8
引張強度 (MPa)		290	175	150	157	158	172	270	130	160	162	171	160	132
伸び率 (%)		440	270	120	183	142	185	365	45	150	132	165	117	90

【0054】

* * 【表5】

項 目		実 施 例				比 較 例			
		2	3	6	8	3	4	5	6
② 摩無 耗潤 試滑 驗摩 擦	動摩擦係数	0.12	0.14	0.13	0.13	0.18	0.12	0.13	0.12
	摩 擦 脂 材	10	9	12	15	58	37	29	47
	摩 耗 量 相 手 材 (mg)	2.2	1.5	2.0	2.5	8.0	3.5	4.0	1.8

【0055】表3および表4の結果からも明らかなように、実施例の組成物は、100°C雰囲気にてASTM D621の圧縮クリープ特性の24時間最大変形率が15%以下であり、オイル雰囲気条件での摩擦摩耗試験で相手材(ADC12)をほとんど損傷することなく、低摩擦特性および耐摩耗性に優れていた。

【0056】それに対して、変性PTFEに炭素繊維などを配合した比較例2～5および比較例8は、最大変形率が15%以下ではあったが、摩擦摩耗試験で相手材を著しく損傷した。また、炭素繊維などの配合量が過少の比較例7は、摺動相手材を摩耗損傷させないが、耐摩耗性および耐クリープ性が劣っていた。

【0057】また、表5の結果からも明らかなように、実施例2、3、6、8の組成物は、無潤滑摩擦摩耗試験で相手材(硬質アルマイト)をほとんど損傷することなく、しかも耐摩耗性に優れたものであった。

【0058】これに対して、硫酸カルシウムウスカを配合した比較例6は、相手材をほとんど損傷しないが耐摩耗性に劣っており、比較例4、5は、樹脂材および相

手材の摩耗量がいずれも大きかった。

【0059】

【発明の効果】この発明は、以上説明したように、変性四フッ化エチレン樹脂に、炭素繊維、および所定硬度のウスカをそれぞれ所定量配合した四フッ化エチレン樹脂組成物としたので、10MPaを越えるような高面圧での摺動条件において、クリープ変形量が小さくシール性を十分に発揮でき、しかも潤滑油に接する摺動状態で、摺動相手のアルミニウム合金材を摩耗損傷しない耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物であるという利点がある。

【0060】また、この発明の耐圧摺動性四フッ化エチレン樹脂組成物は、常温で面圧4MPa以上の潤滑油に接しない無潤滑条件(いわゆる乾燥摩擦条件)の摺動条件において、クリープ変形が小さくてシール性を十分に発揮し、しかも摺接する相手材が、熱伝導率の低いステンレス鋼や表面粗さの小さいアルマイト等の皮膜処理をしたアルミニウム合金等である場合に、相手材を摩耗損傷しないという利点もある。